钴掺杂羟基锆柱撑钛酸盐材料的制备与光催化性能*

何丽雯[1,2] 孙东亚[1,2] 廉冀琼[2] 林碧洲[1]

1. 华侨大学材料科学与工程学院 厦门 361021
2. 厦门理工学院材料科学与工程学院 厦门 361024

摘 要 采用剥离-重堆积的方法将聚合羟基锆离子和Co^{2+}混合溶液嵌入到钛酸盐板层间, 制得了钴掺杂锆柱撑材料(CZPT), 考察了Co对锆柱撑复合材料(简写为ZPT)的形成及其催化活性的影响。利用X-射线衍射(XRD)、扫描/透射电子显微镜(SEM/HR-TEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和N_2吸附等方法对复合材料进行了表征。结果表明, 掺入质量分数为5%(1∶20)的Co可以使ZPT样品的介孔和比表面积明显增大。同时, 可以抑制体系光生电子与空穴的复合, 吸收光波长有明显的红移。CZPT系列柱撑材料在紫外和可见光辐照下催化降解罗丹明(RhB)的脱色率明显高于ZPT。其中, 复合材料CZPT-5的催化活性最好, 表明材料的光催化活性还与掺杂后柱撑材料中含Co客体与主体间的电子耦合作用有关。

关键词 复合材料, 钛酸盐纳米片层, 钴掺杂, 柱撑材料, 羟基锆离子, 光催化

分类号 O611.5, O613.51 文章编号 1005-3093(2016)04-0285-07

Preparation and Photocatalytic Property of Co-Doped Hydroxyl - Zr Pillared Titanate

HE Liwen[1,2] SUN Dongya[1,2] LIAN Jiqiong[2] LIN Bizhou[1**]

1. College of Materials Science & Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

2. College of Materials Science & Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.50872037 and Education Scientific Project of Young Teacher of Fujian Province No.JB14077.

Manuscript received September 24, 2015; in revised form December 17, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 15959448863, E-mail: 2013123205@xmut.edu.cn

ABSTRACT Mesoporous nanocomposite of Co-doped hydroxyl - Zr -pillared titanate (CZPT) was prepared via an exfoliation-restacking route, and the pre-exfoliated layered titanate was reassembled in an aqueous solution containing hydroxyl - Zr oligocations and Co ions. The influence of the doping Co cations on the preparation and catalytic activity of Zr-pillared titanate (abbreviated as ZPT) composites was investigated. The prepared CZPT was characterized by powder X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscopy, UV-Vis spectra and porosity measurements. XRD and N_2 absorption results suggested that the ZPT doped with 5% Co (mass fraction) had bigger pore diameter and specific area. The presence of 5% Co could effectively suppress the annihilation of the photogenerated hole-electron pairs, and correspondingly the absorption wavelength exhibits obviously red-shift. The degradation of rhodamine B (RhB) under ultraviolet and visible radiation shows that the as-prepared nanocomposite exhibits higher photocatalytic activities than that of layered titanate alone. The enhanced photocatalytic activity of the as-prepared nanocomposite CZPT-5 for the degradation of RhB under visible irradiation may be attributed to the coupling interaction between cations of the host and the Co containing guest.

KEY WORDS composite, titanate nanosheets, Co-doped, pillared materials, hydroxyl - Zr oligocations, photocatalytic

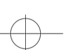
大气雾霾和废水中具有较大毒性的污染物主要是有机物分子, 它们直接危害人类的身体健康。通常采用化学方法将有机污染物分子逐步分解为CO_2和H_2O来治污[1-9]。近年来, 二氧化钛与钛酸盐等材

* 国家自然科学基金50872037和福建省中青年教师教育科研项目JB14077资助项目。

2015年9月24日收到初稿; 2015年12月17日收到修改稿。

本文联系人: 林碧洲, 教授

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.542



料可以利用光催化途径来分解污染物[8-13]。由于污染物分子通常较大, 光催化反应只能在催化剂的表面发生, 污染物分解效率较低。通过剥离-重堆积的方法, 将大尺寸客体羟基锆离子$[Zr_4(OH)_{16-n}(H_2O)_{8+n}]^{n+}$(简写为$Zr_4$)引入到粘土[14]、蒙脱土[15]及钛酸盐[16]等层状物质的层间, 可制备出满足污染物吸附-脱附的介孔纳米插层催化/光催化材料。

目前针对上述材料的研究重点集中于提高光催化剂的光响应范围和光电转化效率, 掺杂改性是能有效改善光催化性能的常用方法[17-20]。N[17]、S[18]、Fe[19]、Ag[11]等金属和非金属的掺杂可有效提高二氧化钛的吸收光响应范围以及催化活性。钴离子用于半导体光催化剂的掺杂时, 具有捕获光生载流子作用。同时, 大多数含Co化合物通常显示鲜艳的颜色, 具有较宽的光响应范围[8,20]。本文在前期研究的基础上[23,24], 结合钴的可见光响应活性和锆柱撑钛酸盐材料的结构可调控性, 构筑了掺Co羟基锆柱撑钛酸盐介孔复合材料, 对其结构和光吸收等性能进行表征, 并以罗丹明(RhB)染料废水为光催化降解对象, 评价掺Co复合材料的光催化性能。

1 实验方法

1.1 试剂

实验所用试剂包括: 碳酸铯(分析纯), 八水合氯氧化锆(分析纯), 六水合氯化钴(分析纯), 钛酸四正丁酯(分析纯), 盐酸(质量分数为36%-38%)(分析纯), 硝酸(质量分数为65%-68%)(分析纯), 硝酸银(分析纯), 罗丹明B(分析纯), 四丁基氢氧化铵(25%)(分析纯)。试验用水均为二次去离子水。

1.2 催化剂的制备

复合材料的制备流程如图1所示。参照文献[23, 24]方法, 将TiO_2与Cs_2CO_3按摩尔比5∶1混合并加水研磨, 在800℃下处理20 h制得$Cs_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$($x$=0.7, □=空位)。称取5 g产物$Cs_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$加入到500 mL的HCl(1 mol·L^{-1})中搅拌。将悬浊液离心洗涤, 沉淀物于60℃恒温干燥, 得到酸化物$H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4\cdot H_2O$($x$=0.7)。将0.25 g上述酸化物粉末加入到250 mL四丁基氢氧化铵(TBAOH)水溶液中。室温下超声振荡60 min后, 将悬浮液离心。所得悬浮液即为钛酸盐单分子层(pH=10-11)。

称取$ZrOCl_2\cdot 8(H_2O)$与$CoCl_2\cdot 6(H_2O)$粉末分别配制成0.1 mol·L^{-1}的溶液, 按n(Ti)∶n(Zr+Co) = 5∶1且n(Zr)/n(Co) = 5∶1、10∶1和20∶1分别配制3份锆和钴的混合柱撑液。在60℃恒温搅拌下, 以10 mL·min^{-1}的速率分别将柱撑液滴加到钛酸盐单分子层悬浮液中, 冷却至室温并调节体系pH至5.0-6.0, 静置陈化得到白色沉淀物。用蒸馏水多次洗涤至无Cl^- ($AgNO_3$检验), 再将沉淀物置于80℃的真空干燥箱中烘干, 得到掺钴羟基锆柱撑钛酸盐复合材料, 分别记为CZPT-5、CZPT-10和CZPT-20。

1.3 结构与催化性能表征

用D8 Advance X-射线粉末衍射仪(CuK_α靶)测试材料的晶体结构, 工作电压40 kV, 电流40 mA。用JEOL-JEM 2100场发射透射电子显微镜(HR-TEM)和ZEISS EVO18型扫描电镜(SEM)观察微观形貌。用Autosorb-iQ型全自动物理/化学吸附分析仪对比表面积和孔径进行分析, 用BET公式计算材料的比表面积和孔大小。比表面积的测试采用多点法, 且p/p_0<0.35, S_{BET}的相关系数R为0.9999; 总孔容取自在N_2约p/p_0=0.97吸附量计算; 平均孔径(直径)由Barrett-Joyner-Halenda公式计算。用UV-2550型紫外-可见漫反射光谱仪测量样品的吸收光谱, $BaSO_4$作参比样。

本文以光催化降解有机染料罗丹明B(简写为RhB)的反应为探针来评价样品光催化活性。反应在自制的间歇式反应装置中进行[8]。紫外光源为主

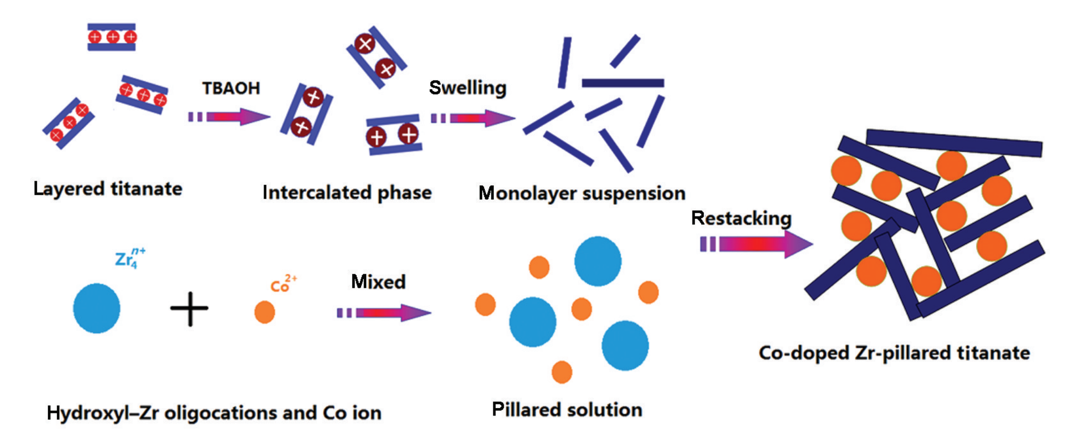


图1 剥离-重堆积法制备钛酸盐复合材料流程图

Fig.1 Schematic illustration of the exfoliation-restacking route to prepare titanate composites

波长254 nm荧光紫外灯, 可见光光源为Changtuo 500 W氙弧灯(主要为波长大于400 nm, 并用滤光片滤去红外和波长小于400 nm的紫外光)。RhB初始浓度为10 mg·L^{-1}。实验时, 将催化剂分散在RhB溶液中, 将形成的悬浮液避光预搅拌30 min, 使之达到吸附-脱附平衡后的RhB浓度为C_0。分别打开装置紫外光和可见光辐照, 每间隔一段时间移取3.0 mL悬浮液溶液, 用UV-2550型紫外-可见分光光度计测试RhB溶液在I_{max} = 554 nm处的吸光度, 并计算该时间处RhB溶液的浓度C_t。在光催化反应中, 用溶液中RhB的降解率α来反映催化剂的光催化性能: $\alpha = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%$。试验完成后溶液过滤出催化剂进行2次重复性实验。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图2为钛酸铯、氢化钛酸盐和柱撑材料ZPT-5、CZPT-5、CZPT-10和CZPT-20的XRD谱。可以看出, 钛酸铯(曲线a)和钛酸$H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$(曲线b) XRD谱线的衍射峰(020) 2$\theta$由10.5°向低角度9.6°移动, 形成了0.92 nm的层间距增量, 这是由于水分子和质子H进入到钛酸铯层板间[8]。单分子层纳米片层与客体离子发生静电相互作用后重堆积, 形成柱撑复合材料ZPT-5(曲线c-f), 层间距增大。掺钴羟基锆柱撑材料CZPT-20、CZPT-10和CZPT-5的层间距较之未掺杂前ZPT-5, 由2.01 nm增至2.20 nm, 扣除钛酸盐板层厚度0.75 nm[24], 层间距增量由1.25 nm增至1.45 nm。这一方面说明锆柱撑液中加入Co^{2+}后, Co^{2+}可取代四核羟基锆离子Zr_4中Zr^{4+}形成含钴新团簇[25], 体系电荷密度分布失衡, 直接造成Zr_4离子与纳米片层之间的相互作用力变小, 层间距增加。另一方面, 由于$ZrOCl_2$复杂的水解平衡[23-26], 随着Co含量的增加, 柱撑液中会不断有粒度大于或者小于Zr_4离子的水解产物出现, 它们与主体板层由于静电作用堆积时, 主客体间作用力不平衡导致柱撑材料的结构畸变, 层间距变化。同时, 也不排除体积较小的钴离子嵌入层间的可能。从图2曲线d-f可以看出, 掺杂后柱撑材料的XRD谱出现明显弥散现象, 这进一步说明钴的掺入导致了进入板层间客体离子的种类及其大小和取向趋于多样化。

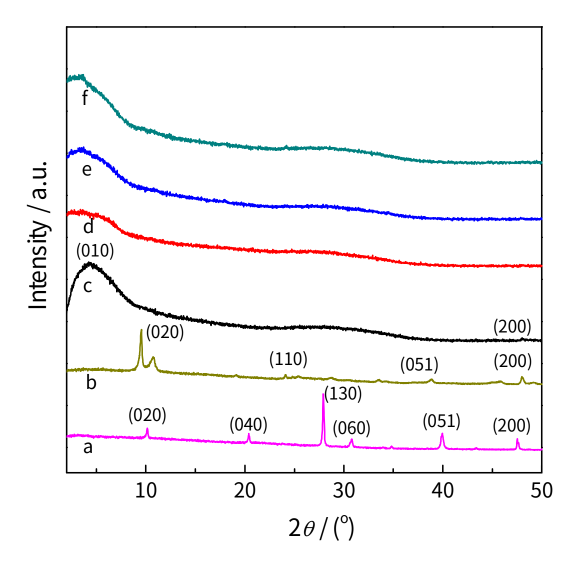


图2 钛酸铯、氢化钛酸盐和柱撑材料的XRD谱

Fig.2 Powder XRD spectra of layered cesium titanate (a), layered protonic titanate (b), ZPT-5 (c), CZPT-20 (d), CZPT-10 (e) and CZPT-5 (f)

结合表1和2数据可知, 从ZPT到CZPT-10, 柱撑材料中实际Co的含量也随之增加, 材料孔容和比表面积均有所增大, 孔径则有所减小, 说明钴的掺入有利于形成掺钴Zr_4离子, 形成较好的柱撑结构, 有效增大了材料的比表面积; 从CZPT-10到CZPT-5, 钴的实际增加量很小, 说明层间电荷密度趋于饱和。另外, Co的掺入可能会使内部孔道被小尺寸的钴与锆的水解产物离子部分填充, 平均孔径和比表面积也会发生上述变化。

2.2 孔结构与形貌分析

图3为柱撑材料ZPT-5和CZPT-5的N_2吸附-脱附曲线。可以看出, ZPT-5及掺杂后ZPT-5的吸附-脱附曲线变化趋势相似, 均为具有滞留环的Ⅳ型等温线, 表明这两种材料中具有介孔结构。介孔的存在使得

表1 样品的N_2等温吸附-脱附曲线测量所得的数据

Table 1 Parameters obtained from N_2 adsorption-desorption measurements

Sample	Surface area/m^2·g^{-1} S_{BET}	Pore volume /mL·g^{-1}	Average pore size /nm
$Cs_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}O_4$	~1	—	—
CZPT-20	121	0.35	3.71
CZPT-10	122	0.36	3.66
CZPT-5	145	0.40	3.61
ZPT-5	108	0.34	3.81

表2 柱撑材料的元素组成

Table 2 Compositions of pillared composites (%, atomic fraction)

Sample	Composition			
	Co	Zr	Ti	O
CZPT-20	0.05	16.27	19.02	64.66
CZPT-10	0.12	15.04	17.92	66.93
CZPT-5	0.14	14.45	16.99	68.43

有机物分子可以迅速扩散到光催化剂的活性部位，发生降解反应，并使产物分子能较快地扩散出去。

图4是CZPT-5的SEM和HRTEM像，从图4a中可以看出，柱撑材料呈层状材料的碎片堆积形貌。颗粒表面少量的低衬度物，可能是部分客体离子直接吸附在材料表面上。图4b表明，柱撑材料颗粒中存在不同排列方向的晶粒，同一晶粒中的钛酸盐单分子层平行堆积，层间填充的是客体离子。值得注意的是，从图还可以观察到部分略为弯曲的钛酸盐单分子层轮廓，这种二维纳米片层的变形性为柱撑结构的主客体组装提供了有利条件，由此导致的晶格畸变表现为XRD衍射峰的宽化。由于掺入后层间域离子的种类多样化，主客体间的作用力导致结构畸变，形成大量的板层破裂。不同方向交错的片层无序堆积会形成内部介孔孔洞，这有利于催化材料对有机污染物的吸附与扩散。

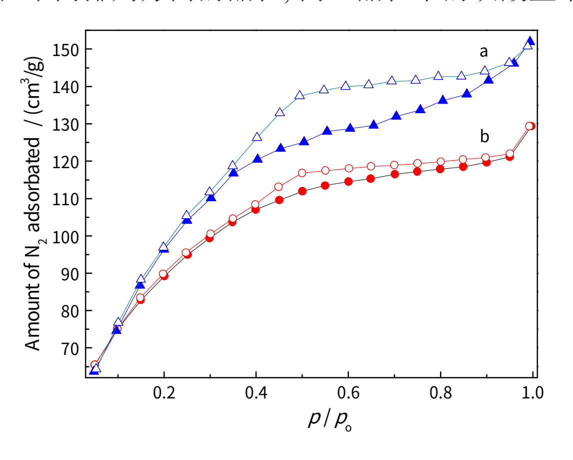


图3 柱撑材料的N_2等温吸脱附曲线

Fig.3 Nitrogen adsorption (closed symbols) - desorption (opened symbols) isotherms of ZPT-5 (a) and CZPT-5 (b)

2.3 紫外-可见漫散射谱分析

图5a和b分别为样品的紫外-可见漫散射吸收谱(UV-Vis DRS)和$(F(R)\times h\nu)^{0.5}$对能量($h\nu$)变化关系曲线。如图5a所示，从300 nm开始，各样品的吸收值均迅速增大，到390 nm左右吸收值达到最大；柱撑钛酸盐的紫外吸收边界在320 nm左右[23]，经Co^{2+}掺杂后，掺钴锆柱撑钛酸盐复合材料的吸收带边向长波方向红移了60−100 nm，这进一步收窄了禁带宽度，将主体材料的吸收光谱带拓展到可见光的范围(图5b)。图5a中350 nm左右的吸收峰归属为$Co^{2+}\rightarrow Zr^{4+}$的电荷跃迁，即$Co^{2+}$掺杂能级上的电子跃迁到$ZrO_2$的导带；而600 nm的吸收峰应为$Co^{2+}$的d-

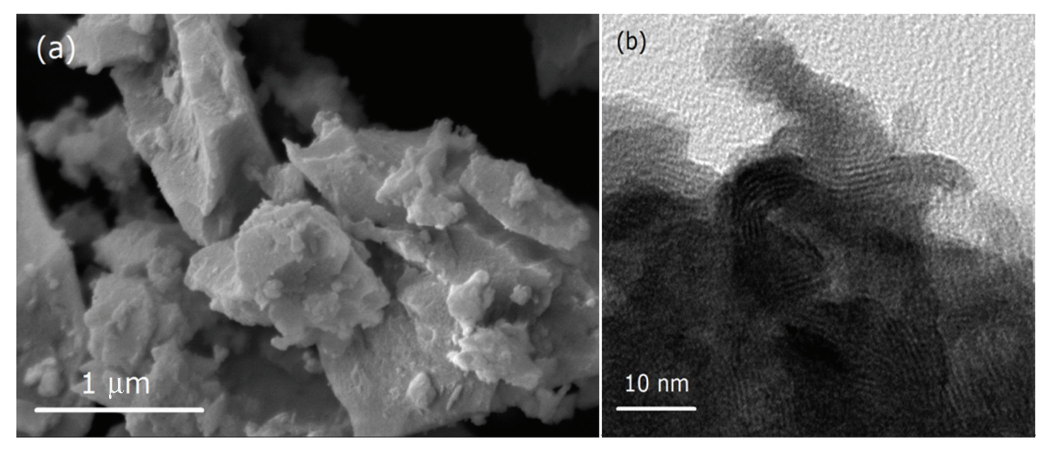
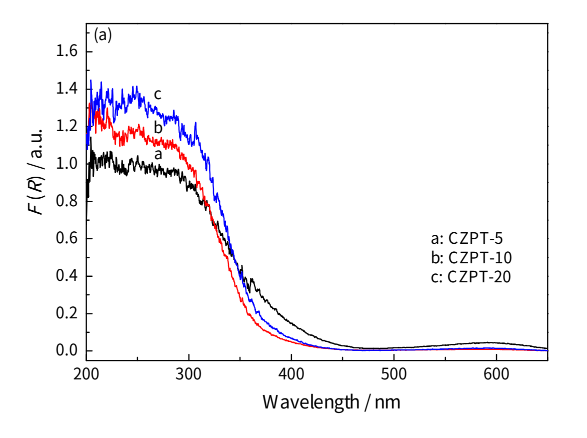


图4 柱撑材料CZPT-5的SEM (a)和HRTEM (b)像

Fig.4 SEM (a) and HRTEM (b) images of CZPT-5



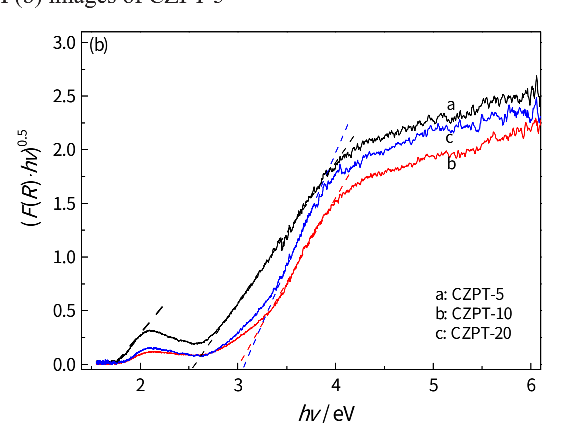


图5 样品的UV-Vis漫散射吸收光谱(a)和相应的$(F(R)\cdot h\nu)^{0.5}$-$h\nu$关系曲线(b)

Fig.5 UV-Vis diffuse reflectance spectra (a) and $(F(R)\cdot h\nu)^{0.5}$-$h\nu$ curves (b) of CZPT samples

d 跃迁。根据文献[27]的处理方法, 测得 CZPT-5、CZPT-10 和 CZPT-20 的禁带宽度分别约为 2.5 eV、3.1 eV 和 2.9 eV。柱撑材料随着 Co 掺杂量的增大, 带隙有减小的趋势, 禁带宽度的收窄能有效增加光致载流子的生成效率, 增强材料的光催化性能。同时, 图 5b 中在 1.7 eV 左右出现能隙说明可能有钴的水合离子的掺入。

2.4 光催化活性

不同钴掺杂量下锆柱撑催化剂在紫外-可见光辐照下 RhB 的脱色率如图 6 柱状图所示。在催化反应发生前, 通过将催化剂分散在 RhB 溶液中并在暗室中预先搅拌 30 min, 让体系达到吸附-脱附平衡。从 UV-Vis 谱分析可知, 柱撑材料的吸收光波长大多处于紫外光范围, 故全紫外光辐照下的脱色率高于在可见光辐照下的。

从图 6 可以看出, 在紫外光激发下, 120 min 后的最终催化降解率排序为 CZPT-5 > CZPT-10 > CZPT-20 > ZPT-5 > 层状钛酸盐, 这一变化规律与表 1 中所列样品比表面积的变化规律相同。与其他纳米片层基复合材料的组装类似, 锆及其掺杂柱撑材料高的比表面积结构是光催化活性远大于主体材料的主要原因[10, 14, 23-26]。同时, Co^{2+}掺杂后复合柱撑材料的催化活性高于掺杂前, 且随着 Co^{2+}掺杂量的增加, RhB 脱色率逐渐增大, 这表明 Co^{2+}掺入后, 柱撑体系层间域中客体趋于多样化, 主客体间的作用力趋于复杂, 致使柱撑材料的 XRD 谱出现弥散现象, 抑制了柱撑材料晶粒的生长, 比表面积进一步增大。增大的比表面积必然会增加活性位点, 活性点的增多提升了催化剂激发出的光生载流子的效率。

催化剂材料孔结构孔大小和分布特性会直接影响到污染物及产物分子的扩散, 从而影响催化降解反应的动力学进程。钛酸盐柱撑材料形成了较多介孔能有效满足污染物反应和扩散, 因而催化性能远高于未柱撑主体钛酸盐板层。而钴的掺杂可能会导致材料形成了孔容更大的介孔(表 1), 有利于进一步提高吸-脱附效率。CZPT-5、CZPT-10 和 CZPT-20 对 RhB 的脱色率分别为 91.71%、87.14%和 79.91%, 均为未柱撑钛酸盐(12.91%)的 6 倍多, 为掺杂前 ZPT-5 (52.13%)的 1.5 倍多。除以上原因外, 可能还与 Co 元素助催化作用有关[23, 26]。

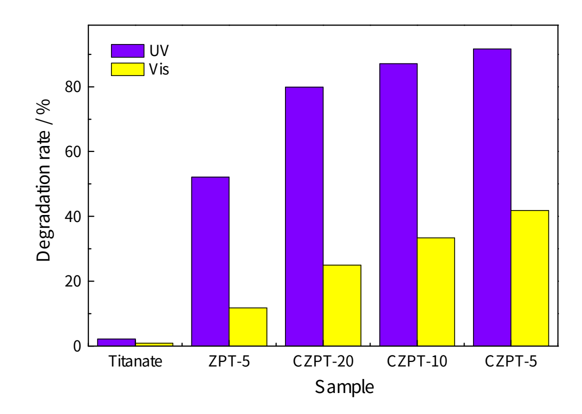


图 6 样品光催化降解罗丹明 B 的降解率

Fig.6 Photodegradation of rhodamine B by layered titanate, ZPT-5, CZPT-20, CZPT-10 and CZPT-5

用波长 $\lambda > 420$ nm 的可见光来考察催化剂降解 RhB 的情况, 结果如图 6 所示。研究表明, 柱撑材料 ZPT-5 将主体钛酸盐的能隙从 3.7 eV 减小到 3.1 eV 以下[25]。结合材料的 UV-Vis DRS 分析(图 5)可以看出, 随着钴掺杂量的增大, 掺杂钴离子后的 CZPT-5 将其禁带宽度减小至 2.5 eV 左右(图 5b), 材料在可见光区的吸收增强, 可见光催化活性随之增大, 说明基于主体-客体间的电子耦合可能会提高催化剂的光催化活性。由 XRD 和 UV-Vis 分析可知, Co^{2+}的引入除了取代 Zr_4 离子形成新的 Zr_4 团簇, 窄化了聚合 Zr_4 的带隙, 同时可能引入的钴的氧化物具有较小的带隙, 有利于提高可见光利用率。它们可与主体板层依靠静电力作用形成欧姆接触的异质结, 这种耦合效应有利于阻止电子-空穴对的复合[28]。禁带宽度的收窄意味着吸收波长的范围的拓展, 当可见光照射到催化剂表面时, 吸收并参与到光电转化有效能量越多, 单位时间内激发出的光生电子-空穴对增大, 有利于将更多的 RhB 分子转化为碳水化合物。

表 3 是催化剂的重复催化实验数据。由表可知, 所有柱撑材料光催化活性的可重复性均不好, CZPT 略好于 ZPT, 且 CZPT 中实际钴含量越高, 其重复性越差。主要原因如下: 一方面, CZPT 由于主体片层存在较多的小粒径离子的直接吸附, 经过催化反应后, 这部分离子较容易流失, 减少了材料的活性部位; 另一方面, 光催化过程中不可避免有 RhB 分子吸附于材料的孔内, 再次使用时不能发挥作用, 这也会影响重复性试验时的光催化效率。

表 3 柱撑材料的重复催化实验

Table 3 The repeatability of pillared composites (%)

Sample	1st	2nd	3rd
ZPT-5	52.13	46.18	39.96
CZPT-20	79.91	61.25	49.68
CZPT-10	87.14	58.59	41.01
CZPT-5	91.71	55.32	39.23

3 结　论

将掺杂钴的羟基锆离子与剥离后的钛酸盐单分子溶液混合，通过重堆积反应制得CZPT复合材料。UV-Vis DRS谱表明，复合材料的吸收边发生了红移，材料带隙变窄。ZPT的带隙E_g为3.3 eV，而CZPT-5、CZPT-10和CZPT-20的带隙分别约为2.5 eV、3.1 eV和2.9 eV。在紫外-可见光下催化降解罗丹明B的反应中，复合材料CZPT呈现出比ZPT更强的光催化活性，而且随着钴掺杂量的增加，光催化降解率逐渐提高。研究表明，钴的掺杂有利于提高柱撑体系的比表面积，提高材料的可见光利用率。

参 考 文 献

1 H. Tong, S. Ouyang, Y. P. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. H. Ye, Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges, Advanced Materials, **24**(2), 229(2012)

2 Z. G. Zou, J. H. Ye, K. Sayama, Arakawa H., Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, Nature, **414**(6864), 625(2002)

3 SHI Liping, LIU Chun, YIN Hengbo, WANG Aili, WANG Lijun, Preparation and visible light photocatalytic activties of hollow nanospheres of Ag^+/Ag$^-$ TiO_2, Chinese Journal of Materials Research, **28**(11), 865(2014)
(石莉萍，刘　纯，殷恒波，王爱丽，王丽君，Ag+/Ag-TiO_2纳米空心球制备及其可见光催化性能，材料研究学报，**28**(11), 865(2014))

4 HU Longxing, XU Dandan, ZOU Lianpei, YUAN Hang, HU Xing, Heterogeneous fenton oxidation of refractory dye rhodamine B in aqueous solution with mesoporous Fe/SBA-15, Acta Physico-Chimica Sinca, **31**(4), 771(2015)
(胡龙兴，许丹丹，邹联沛，袁　航，胡　星，介孔Fe/SBA-15非均相芬顿氧化水中难降解染料罗丹明B，物理化学学报，**31**(4), 771(2015))

5 L. Shi, L. Liang, F. X. Wang, M. S. Liu, J. M. Sun, Enhanced visible-light photocatalytic activity and stability over g-C_3N_4/Ag_2CO_3 composites, Journal of Materials Science, **50**(4), 1718(2015)

6 C. R. Dhas, R. Venkatesh, K. Jothivenkatachalam, A. Nithya, B. S. Benjamin, A. M. E. Raj, K. Jeyadheepand, C. Sanjeevirajae, Visible light driven photocatalytic degradation of Rhodamine B and Direct Red using cobalt oxide nanoparticles, Ceramics International, **41**(8), 9301(2015)

7 G. M. Neelgund, A. Oki, Z. P. Luo, ZnO and cobalt phthalocyanine hybridized graphene: Efficient photocatalysts for degradation of rhodamine B, Journal of Colloid and Interface Science, **430**(9), 257(2014)

8 B. Z. Lin, B. H. Xu, L. W. He, X. R. Fan, H. Qu, Mesoporous cobalt-intercalated layered tantalotungstate with high visible-light photocatalytic activity, Microporous and Mesoporous Materials, **172**(5), 105(2013)

9 Z. J. Chen, B. Z. Lin, B. H. Xu, X. L. Li, Q. Q. Wang, K. Z. Zhang, M. C. Zhu, Preparation and characterization of mesoporous TiO_2-pillared titanate photocatalyst, Journal of Porous Materials, **18**(2), 185(2011)

10 YAN Shi, HUANG Qindong, LIN Jingdong, YUAN Youzhu, LIAO Daiwei, Photocatalytic activity of cobalt doped titania for H_2 evolution, Acta Physico-Chimica Sinca, **27**(10), 2406(2011)
(闫　石，黄勤栋，林敬东，袁友珠，廖代伟，钴掺杂二氧化钛的光催化制氢性能，物理化学学报，**27**(10), 2406(2011))

11 H. Wang, J. Niu, X. Long, Y. He, Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO_2 particles in aqueous solutions, Ultrasonics Sonochemistry, **15**(4), 386(2008)

12 Q. Li, T. Kako, J. Ye, Facile ion-exchanged synthesis of Sn^{2+} incorporated potassium titanate nanoribbons and their visible-light-responded photocatalytic activity, International Journal of Hydrogen Energy, **36**(8), 4716(2011)

13 JIANG Fang, SHAO Fei, Preparation and photocatalytic performance of SiO_2-pillared layered titanate, Journal of Inorganic Materials, **23**(6), 1263(2008)
(江　芳，邵　飞，SiO_2柱层状钛酸的制备及光催化性能，无机材料学报，**23**(6), 1263(2008))

14 C. B. Molina, J. A. Casas, J. A. Zazo, J. J. Rodríguez, A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation, Chemical Engineering Journal, **118**(1-2), 29(2006)

15 B. G. Mishra, R. G. Ranga, Physicochemical and catalytic properties of Zr-pillared montmorillonite with varying pillar density, Microporous and Mesoporous Materials, **70**(1-3), 43 (2004)

16 S. J. Tsai, S. J. Jong, L. S. Du, S. C. Liu, S. Cheng, Pillared titanates: titanium oxide of high surface area and porosity, Microporous Materials, **2**(2-3), 185(1994)

17 YU Zhiyong, ZHANG Wei, MA Ming, CUI Xiaoli, Visible light photoelectrochemical response of nitrogen-doped TiO_2 thin films prepared by anodic oxidation of titanium nitride films, Acta Physico-Chimica Sinca, **25**(1), 35(2009)
(余志勇，张　维，马　明，崔晓莉，阳极氧化TiN薄膜制备N掺杂纳米TiO_2薄膜及其可见光活性，物理化学学报，**25**(1), 35(2009))

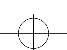
18 T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, Applied Physics Letters, **81**(3), 454(2002)

19 D. W. Jing, L. J. Guo, Efficient hydrogen production by a composite CdS/Mesoporous zirconium titanium phosphate photocatalyst under visible light, Journal of Physical Chemistry C, **111**(36), 13437(2007)

20 M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production, Renewable & Sustainable Energy Reviews, **11**(3), 401(2007)

21 G. Liu, S. Liu, Q. Lu, H. Sun, Z. Xiu, $BiVO_4$/Cobalt phthalocyanine (CoPc) nanofiber heterostructures: synthesis, characterization and application in photodegradation of methylene blue, Rsc Advances, **4**, 53402(2014)

22 SHI Chengwu, ZHAN Xiaoping, SHI Gaoyang, TAO Li, Immobilization of various cobalt (Ⅱ) phthalocyanine sulphonates on nanocrystalline TiO_2 thin films and their effect on degradation of methylene blue, Journal of the Chinese Ceramic Society, **39**(5), 849(2011)
(史成武，占小平，史高杨，桃　李，酞菁钴磺酸盐在纳米TiO_2薄膜上的固载化及对亚甲基蓝的降解作用，硅酸盐学报，**39**(5), 849





(2011))

23 HE Liwen, SUN Dongya, LIN Bizhou, Preparation, characterization and photocatalytic activity of mesoporous Zr-pillared titanate, Chinese Journal Inorganic Chemistry, **30**(11), 2489(2014)
(何丽雯, 孙东亚, 林碧洲, 介孔锆柱撑钛酸盐材料的制备、表征及光催化性能, 无机化学学报, **30**(11), 2489(2014))

24 H. Liu, B. Z. Lin, L. W. He, H. Qu, P. Sun, B. F. Gao, Y. L. Chen, Mesoporous cobalt-intercalated layered tetratitanate for efficient visible-light photocatalysis, Chemical Engineering Journal, **215**(1), 396(2013)

25 SUN Dongya, LIN Bizhou, XU Baihuan, DING Cong, HE Liwen, Preparation and catalytic properties of cobalt dopped Zr-intercalated molybdenum disulfide, Petrochemical Technology, **36**(2), 188 (2007)
(孙东亚, 林碧洲, 许百环, 丁　聪, 何丽雯, 含钴羟基锆柱撑 MoS_2 复合材料的制备及催化性能, 石油化工, **36**(2), 188 (2007))

26 J. Miehé-Brendlé, L. Khouchaf, J. Baron, R. L. Dred, M. H. Tuilier, Zr-exchanged and pillared beidellite: preparation and characterization by chemical analysis, XRD and Zr K EXAFS, Microporous Materials, **11**(3-4), 171(1997)

27 J. A. Wang, R. Limas-Ballesteros, T. López, A. Moreno, R. Gómez, O. Novaro, X. Bokhimi, Quantitative determination of titanium lattice defects and solid-State reaction mechanism in iron-doped TiO_2 photocatalysts, Journal of Physics Chemistry B, **105**(40), 9692 (2001)

28 H. S. Hilal, L. Z. Majjad, N. Zaatar, A. El-Hamouz, Dye-effect in TiO_2 catalyzed contaminant photo-degradation: Sensitization vs. charge-transfer formalism, Solid State Science, **9**(1), 9(2007)

